

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application: 2002年 7月 5日

出願番号

Application Number: 特願2002-197142

[ST.10/C]:

[JP2002-197142]

出願人

Applicant(s): 日本発条株式会社
東北日発株式会社
大同特殊鋼株式会社

2003年 6月 25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎

出証番号 出証特2003-3049870

【書類名】 特許願
 【整理番号】 PDS02012
 【提出日】 平成14年 7月 5日
 【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
 【国際特許分類】 C22C 30/00
 C22C 19/00
 C22F 1/10

【発明者】

【住所又は居所】 岩手県盛岡市上田4丁目3-5
 【氏名】 千葉 晶彦

【発明者】

【住所又は居所】 岩手県北上市和賀町藤根18-25-2
 【氏名】 武田 士郎

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦3-10
 【氏名】 綾田 倫彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市金沢区福浦3-10
 【氏名】 佐藤 繁美

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼
 株式会社 技術開発研究所内
 【氏名】 植田 茂紀

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市南区大同町二丁目30番地 大同特殊鋼
 株式会社 技術開発研究所内
 【氏名】 野田 俊治

【特許出願人】

【識別番号】 000004640

【氏名又は名称】 日本発条株式会社

【代表者】 佐々木 謙二

【特許出願人】

【識別番号】 500437625

【氏名又は名称】 東北日発株式会社

【代表者】 高橋 晴彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003713

【氏名又は名称】 大同特殊鋼株式会社

【代表者】 ▲高▼山 剛

【代理人】

【識別番号】 100104123

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒崎 勝美

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036386

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710855

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 析出強化型Co-Ni基耐熱合金およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で(以下同じ)、C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:1.0%以下、Ni:25~45%、Cr:13~22%、MoまたはMoとWでMo+1/2W:10~18%、Nb:0.1~5.0%およびFe:0.1~5.0%を含有し、更にREM:0.007~0.10%、B:0.001~0.010%、Mg:0.0007~0.010%およびZr:0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有し、残部がCoおよび不可避的不純物からなり、微細双晶組織と母相の界面に Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した組織であることを特徴とする析出強化型Co-Ni基耐熱合金。

【請求項2】 C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:1.0%以下、Ni:25~45%、Cr:13~22%、MoまたはMoとWでMo+1/2W:10~18%、Nb:0.1~5.0%、Fe:0.1~5.0%およびTi:0.1~3.0%を含有し、更にREM:0.007~0.10%、B:0.001~0.010%、Mg:0.0007~0.010%およびZr:0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有し、残部がCoおよび不可避的不純物からなり、微細双晶組織と母相の界面に Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した組織であることを特徴とする析出強化型Co-Ni基耐熱合金。

【請求項3】 C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:1.0%以下、Ni:25~45%、Cr:13~22%、MoまたはMoとWでMo+1/2W:10~18%、Nb:0.1~5.0%およびFe:0.1~5.0%を含有し、更にREM:0.007~0.10%、B:0.001~0.010%、Mg:0.0007~0.010%およびZr:0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有し、残部がCoおよび不可避的不純物からなる合金を固溶化熱処理後に応力負荷状態で600~800°Cに0.5~16時間加熱する時効熱処理を施すことを特徴とする微細双晶組織を形成させ、同時にこの

微細双晶組織と母相の界面に Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の製造方法。

【請求項4】 $\text{C} : 0.05\%$ 以下、 $\text{Si} : 0.5\%$ 以下、 $\text{Mn} : 1.0\%$ 以下、 $\text{Ni} : 25\sim45\%$ 、 $\text{Cr} : 13\sim22\%$ 、 Mo または W で $\text{Mo} + 1/2\text{W} : 10\sim18\%$ 、 $\text{Nb} : 0.1\sim5.0\%$ 、 $\text{Fe} : 0.1\sim5.0\%$ および $\text{Ti} : 0.1\sim3.0\%$ を含有し、更に $\text{REM} : 0.007\sim0.10\%$ 、 $\text{B} : 0.001\sim0.010\%$ 、 $\text{Mg} : 0.0007\sim0.010\%$ および $\text{Zr} : 0.001\sim0.20\%$ のうちの1種または2種以上を含有し、残部が Co および不可避的不純物からなる合金を固溶化熱処理後に応力負荷状態で $600\sim800^\circ\text{C}$ に $0.5\sim16$ 時間加熱する時効熱処理を施すことを特徴とする微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面に Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の製造方法。

【請求項5】 $\text{C} : 0.05\%$ 以下、 $\text{Si} : 0.5\%$ 以下、 $\text{Mn} : 1.0\%$ 以下、 $\text{Ni} : 25\sim45\%$ 、 $\text{Cr} : 13\sim22\%$ 、 Mo または W で $\text{Mo} + 1/2\text{W} : 10\sim18\%$ 、 $\text{Nb} : 0.1\sim5.0\%$ および $\text{Fe} : 0.1\sim5.0\%$ を含有し、更に $\text{REM} : 0.007\sim0.10\%$ 、 $\text{B} : 0.001\sim0.010\%$ 、 $\text{Mg} : 0.0007\sim0.010\%$ および $\text{Zr} : 0.001\sim0.20\%$ のうちの1種または2種以上を含有し、残部が Co および不可避的不純物からなる合金を固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて応力負荷状態で $600\sim800^\circ\text{C}$ に $0.5\sim16$ 時間加熱する時効熱処理を施すことを特徴とする微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面に Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の製造方法。

【請求項6】 $\text{C} : 0.05\%$ 以下、 $\text{Si} : 0.5\%$ 以下、 $\text{Mn} : 1.0\%$ 以下、 $\text{Ni} : 25\sim45\%$ 、 $\text{Cr} : 13\sim22\%$ 、 Mo または W で $\text{Mo} + 1/2\text{W} : 10\sim18\%$ 、 $\text{Nb} : 0.1\sim5.0\%$ 、 $\text{Fe} : 0.1\sim5.0\%$ および $\text{Ti} : 0.1\sim3.0\%$ を含有し、更に $\text{REM} : 0.007\sim0.10\%$ 、 $\text{B} : 0.001\sim0.010\%$ 、 $\text{Mg} : 0.0007\sim0.010\%$ および $\text{Zr} : 0.001\sim0.20\%$ のうちの1種または2種以上を含有し、残部が Co およ

び不可避的不純物からなる合金を固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて応力負荷状態で600~800°Cに0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すことを特徴とする微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面に Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の製造方法。

【請求項7】 $\text{C} : 0.05\%$ 以下、 $\text{Si} : 0.5\%$ 以下、 $\text{Mn} : 1.0\%$ 以下、 $\text{Ni} : 25\sim45\%$ 、 $\text{Cr} : 13\sim22\%$ 、 Mo または W で $\text{Mo} + 1/2\text{W} : 10\sim18\%$ 、 $\text{Nb} : 0.1\sim5.0\%$ および $\text{Fe} : 0.1\sim5.0\%$ を含有し、更に $\text{REM} : 0.007\sim0.10\%$ 、 $\text{B} : 0.001\sim0.010\%$ 、 $\text{Mg} : 0.0007\sim0.010\%$ および $\text{Zr} : 0.001\sim0.20\%$ のうちの1種または2種以上を含有し、残部が Co および不可避的不純物からなる合金を固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて800°Cを超える950°C以下の範囲で0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すことを特徴とする微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面に Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の製造方法。

【請求項8】 $\text{C} : 0.05\%$ 以下、 $\text{Si} : 0.5\%$ 以下、 $\text{Mn} : 1.0\%$ 以下、 $\text{Ni} : 25\sim45\%$ 、 $\text{Cr} : 13\sim22\%$ 、 Mo または W で $\text{Mo} + 1/2\text{W} : 10\sim18\%$ 、 $\text{Nb} : 0.1\sim5.0\%$ 、 $\text{Fe} : 0.1\sim5.0\%$ および $\text{Ti} : 0.1\sim3.0\%$ を含有し、更に $\text{REM} : 0.007\sim0.10\%$ 、 $\text{B} : 0.001\sim0.010\%$ 、 $\text{Mg} : 0.0007\sim0.010\%$ および $\text{Zr} : 0.001\sim0.20\%$ のうちの1種または2種以上を含有し、残部が Co および不可避的不純物からなる合金を固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて800°Cを超える950°C以下の範囲で0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すことを特徴とする微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面に Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、析出強化型Co-Ni基耐熱合金およびその製造方法、詳細にはエンジン排気系、ガスタービン周辺などの高温に曝される部位で使用されるばね、ボルトなどに適している微細双晶組織と母相の界面にCo₃MoまたはCo₇Mo₆が析出した析出強化型Co-Ni基耐熱合金およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、エンジン排気系、ガスタービン周辺などの高温にさらされる部位で使用される耐熱部品は、インコネルX-750 (Ni: 73.0%、Cr: 15.0%、Al: 0.8%、Ti: 2.5%、Fe: 6.8%、Mn: 0.70%、Si: 0.25%、C: 0.04%、Nb+Ta: 0.9%)、インコネル718 (Ni: 53.0%、Cr: 18.6%、Mo: 3.1%、Al: 0.4%、Ti: 0.9%、Fe: 18.5%、Mn: 0.20%、Si: 0.18%、C: 0.04%、Nb+Ta: 5.0%)などのNi基超耐熱合金を用いて製造されていた。

【0003】

これらのNi基超耐熱合金は、 γ' ($Ni_3(Al,Ti,Nb)$) および γ'' (Ni_3Nb) を析出させることによって強化するものである。しかし、600°C以上の高温で長時間使用すると、過時効により γ' および γ'' が粗大化して強度が低下するという欠点があった。また、ばね、ボルトなどの常に応力がかかっている部品では応力緩和が大きく、本来の部品に要求される性能が保持できなくなってしまうという問題があった。

【0004】

そこで、本出願人達は、C: 0.05%以下、Si: 0.5%以下、Mn: 1.0%以下、Ni: 25~45%、Cr: 13~18未満%、MoとWの1種または2種でMo+1/2W: 7~20%、Ti: 0.1~3.0%、Nb: 0.1~5.0%およびFe: 0.1~5.0%を含有し、必要に応じてREM: 0.007~0.10%、B: 0.001~0.010%、Mg: 0.0007~0.010%およびZr: 0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を

含有し、残部がCoおよび不可避的不純物からなるCo-Ni基耐熱合金ならびにこの合金を1000～1200℃で固溶化熱処理を施した後または上記温度での熱間加工を施した後、加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、その後500～800℃で0.1～50時間の時効熱処理を施すCo-Ni基耐熱合金の製造方法を開発し、特開2002-97537号として特許出願した。

【0005】

このCo-Ni基耐熱合金は、 σ 相を析出させるCr含有量を必要最低限にし、拡張転位の積層欠陥に偏析して転位運動を妨げ、高い加工硬化能を有するMo, Fe, Nbなどの溶質元素を多くしたもので、従来から用いられていたNi基超耐熱合金より室温における強度が高いとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さいものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記Ni基超耐熱合金より高強度であるとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さい耐熱合金およびその製造方法を提供することを課題とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明者らは、Ni基超耐熱合金より高強度であるとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さい耐熱合金である上記Co-Ni基耐熱合金について成分組成、時効熱処理条件などを更に調査、研究をしていたところ、このCo-Ni基耐熱合金を応力負荷状態で時効熱処理をするかまたは高温で時効熱処理をすることにより数ミクロンサイズの平均粒径を有する微細双晶組織が生成され、またこの微細双晶組織と母相の界面に数ミクロンから数十ナノメーターサイズのCo₃MoまたはCo₇Mo₆を析出すること（本発明の実施例22の組織写真である図1および図2参照）、このような組織になると高強度であるとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さい耐熱合金になること、また固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工をし、その後時効熱処理を施すと、冷間または温間加工によってマトリックス中に高

密度の転位が導入され、その後施す時効熱処理により析出する析出物によって転位が固着されて高温強度が改善され、また転位の積層欠陥面にM_oなどの溶質元素が偏析して転位が固着される効果により室温および高温強度の改善効果が發揮されることの知見を得た。

【0008】

また、数ミクロンサイズの平均粒径を有する微細双晶組織を生成させ、この微細双晶組織と母相の界面に数ミクロンから数十ナノメーターサイズの微細析出物、すなわちC_o₃M_oまたはC_o₇M_o₆を析出させるには、固溶化熱処理後に応力負荷状態で600～800℃に適当時間加熱する時効熱処理を施すか、固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて応力負荷状態で600～800℃に適当時間加熱する時効熱処理を施すか、または固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて800℃を超える950℃以下の範囲で適当時間加熱する時効熱処理を施せばよいことなどの知見を得た。

本発明は、これらの知見に基づいて発明をされたものである。

【0009】

すなわち、本発明の析出強化型C_o-Ni基耐熱合金においては、C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:1.0%以下、Ni:25～45%、Cr:13～22%、MoまたはM_oとWでMo+1/2W:10～18%、Nb:0.1～5.0%およびFe:0.1～5.0%を含有し、更にREM:0.007～0.10%およびZr:0.001～0.20%のうちの1種または2種以上を含有し、必要に応じてTi:0.1～3.0%を含有し、残部がC_oおよび不可避的不純物からなり、微細双晶組織と母相の界面にC_o₃M_oまたはC_o₇M_o₆が析出した組織のものとすることである。

【0010】

本発明の微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面にC_o₃M_oまたはC_o₇M_o₆が析出した析出強化型C_o-Ni基耐熱合金の製造方法においては、C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:1.0%以

下、Ni:25~45%、Cr:13~22%、MoまたはMoとWでMo+1/2W:10~18%、Nb:0.1~5.0%およびFe:0.1~5.0%を含有し、更にREM:0.007~0.10%、B:0.001~0.010%、Mg:0.0007~0.010%およびZr:0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有し、必要に応じてTi:0.1~3.0%を含有し、残部がCoおよび不可避的不純物からなる合金を1000~1200°Cなどで加熱する固溶化熱処理をし、その後に応力負荷状態で600~800°Cに0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すことである。

【0011】

さらに、本発明の微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面にCo₃MoまたはCo₇Mo₆が析出した析出強化型Co-Ni基耐熱合金の製造方法においては、C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:1.0%以下、Ni:25~45%、Cr:13~22%、MoまたはMoとWでMo+1/2W:10~18%、Nb:0.1~5.0%およびFe:0.1~5.0%を含有し、更にREM:0.007~0.10%、B:0.001~0.010%、Mg:0.0007~0.010%およびZr:0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有し、必要に応じてTi:0.1~3.0%を含有し、残部がCoおよび不可避的不純物からなる合金を1000~1200°Cなどで加熱する固溶化熱処理をし、その後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて応力負荷状態で600~800°Cに0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すことである。

【0012】

また、本発明の微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面にCo₃MoまたはCo₇Mo₆が析出した析出強化型Co-Ni基耐熱合金の製造方法においては、C:0.05%以下、Si:0.5%以下、Mn:1.0%以下、Ni:25~45%、Cr:13~22%、MoまたはMoとWでMo+1/2W:10~18%、Nb:0.1~5.0%およびFe:0.1~5.0%を含有し、更にREM:0.007~0.10%、B:0.001~0.010%、Mg:0.0007~0.010%およびZr:0.001~0.20%

%のうちの1種または2種以上を含有し、必要に応じてTi:0.1~3.0%を含有し、残部がCoおよび不可避的不純物からなる合金を1000~1200°Cなどで加熱する固溶化熱処理をし、その後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて無負荷状態で800°Cを超える950°C以下の範囲に0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すことである。

【0013】

【作用】

本発明の析出強化型Co-Ni基耐熱合金は、微細双晶組織と母相の界面に微細析出物が析出し、この微細析出物が①700°C程度の高温においても成長して粗大化しないし、②さらに転位と引力相互作用をするため700°C以上の高温においても転位を有効に固着する効果を發揮し、③また数ミクロンサイズの平均粒径を有する微細双晶組織の粒界に析出するため、700°C以上の高温において粒界の移動などの際に障害物とし粒界すべりを抑制し、かつ結晶粒の粗大成長を阻止するため、これらにより耐クリープ特性などの高温強度に優れたものとなる。

【0014】

さらに、本発明の析出強化型Co-Ni基耐熱合金の製造方法において、1000~1200°C等で加熱する固溶化熱処理後に応力負荷状態で600~800°Cに0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すか、上記固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて応力負荷状態で600~800°Cに0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すか、または上記固溶化熱処理後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて800°Cを超える950°C以下の範囲で0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施しているので、微細双晶組織を形成させ、同時にこの微細双晶組織と母相の界面にCo₃M₆および/またはCo₇M₆を析出させることができる。

【0015】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の析出強化型Co-Ni基耐熱合金およびその製造方法において成分組成を上記のように限定した理由を説明する。

Co: 0.05%以下

Cは、NbやTiと結合して炭化物を形成し、固溶化熱処理時の結晶粒の粗大化を防止するとともに、粒界の強化に寄与するので、それらのために含有する元素である。それらの効果を得るためにには、好ましくは0.005%以上含有させる必要があるが、0.05%、好ましくは0.03%より多く含有させると韌性および耐食性を低下させるとともに、転位を固着させる元素、例えばMoと炭化物を形成して転位の固着効果を阻害することになるので、その含有量を0.05%以下とする。好ましい範囲は0.005~0.03%である。

【0016】

Si: 0.5%以下

Siは、脱酸剤として有効であるので、そのために含有させる元素であるが、0.5%、好ましくは0.3%を超えて含有させると韌性を低下させるので、その含有量を0.5%以下とする。好ましい含有量は0.3%以下である。

【0017】

Mn: 1.0%以下

Mnは、脱酸剤として有効であり、また積層欠陥エネルギーを低下させて加工硬化能を向上させるので、それらのために含有させる元素であるが、1.0%、好ましくは0.7%を超えて含有させると、耐食性を低下させるので、その含有量を1.0%以下とする。好ましい含有量は0.7%以下である。

【0018】

Ni: 25~45%

Niは、マトリックスであるオーステナイトを安定化させる元素であり、合金の耐熱性および耐食性を向上させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには25%、好ましくは27%以上含有させる必要があるが、45%を超えると加工硬化能を低下させるので、その含有範囲を25~45%とする。好ましい含有範囲は27~45%である。

【0019】

Cr: 13~22%

Crは、耐熱性および耐食性を改善させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには13%、好ましくは16%以上含有させる必

要があるが、22%以上、好ましくは21%を超えると δ 相を析出しやすくなるので、その含有範囲を13~22%とする。好ましい含有範囲は16~21%である。

【0020】

Mo + 1/2W: 10~18%

MoおよびWは、マトリックスに固溶してこれを強化し、加工硬化能を向上させるので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためにには10%、好ましくは11%以上で、MoとWの両方を含有する場合には好ましくはMoを8.0%以上含有させる必要があるが、18%を超えると δ 相が析出するので、その含有範囲を10~18%とする。好ましい含有範囲は11~18%である。

【0021】

Nb: 0.1~5.0%

Nbは、Cと結合して炭化物を形成して固溶化熱処理時の結晶粒の粗大化を防止するとともに、粒界の強化に寄与し、またマトリックスに固溶してこれを強化させ、加工硬化能を向上させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには0.1%、好ましくは0.8%以上含有させる必要があるが、5.0%、好ましくは3.0%を超えると δ 相(Ni₃Nb)が析出して加工性および韌性を低下させるので、その含有範囲を0.1~5.0%とする。好ましい含有範囲は0.8~3.0%である。

【0022】

Fe: 0.1~5.0%

Feは、マトリックスに固溶してこれを強化するので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためにには0.1%、好ましくは0.5%以上含有させる必要があるが、5.0%、好ましくは4.8%を超えると耐酸化性を低下させるので、その含有範囲を0.1~5.0%とする。好ましい範囲は0.5~4.8%である。

なお、MoとNbとFeを複合して用いれば、MoとNb、MoとFeの複合で用いるよりマトリックスの固溶強化と加工硬化を著しく増大させ、室温および高温において得られる引張最大強度を著しく高め、また高温における引張強度の

極大が現れる温度を高温に移行させる効果も大きい。

【0023】

Ti : 0. 1 ~ 3. 0 %

Tiは、強度を向上させるので、そのために含有させる元素である。その効果を得るためにには0. 1 %、好ましくは0. 5 %以上含有させる必要があるが、3. 0 %、好ましくは2. 5 %を超えるとニアリド相(Ni_3Ti)が析出して加工性および韌性を低下させるので、その含有範囲を0. 1 ~ 3. 0 %とする。好ましい含有範囲は0. 5 ~ 2. 5 %である。

【0024】

REM : 0. 007 ~ 0. 10 %

Y, Ce、ミッショメタルなどの希土類元素の1種または2種以上であるREMは、熱間加工性および耐酸化性を向上させるので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには、0. 007 %、好ましくは0. 01 %以上含有させる必要があるが、0. 10 %、好ましくは0. 04 %を超えると逆に熱間加工性および耐酸化性を低下させるので、その含有範囲を0. 007 ~ 0. 10 %とする。好ましい含有範囲は0. 01 ~ 0. 04 %である。

【0025】

B : 0. 001 ~ 0. 010 %, Mg : 0. 0007 ~ 0. 010 %, Zr : 0. 001 ~ 0. 20 %

B, MgおよびZrは、熱間加工性を向上させるとともに、粒界を強化するので、それらのために含有させる元素である。それらの効果を得るには、Bを0. 001 %、好ましくは0. 002 %以上、Mgを0. 0007 %、好ましくは0. 001 %以上、Zrを0. 001 %、好ましくは0. 01 %以上を含有させる必要があるが、Bを0. 010 %、好ましくは0. 006 %、Mgを0. 010 %、好ましくは0. 004 %、Zrを0. 20 %、好ましくは0. 05 %を超えて含有させると逆に熱間加工性および耐酸化性を低下させるので、その含有範囲を上記のとおりとする。好ましい範囲はBが0. 002 ~ 0. 006 %、Mgが0. 001 ~ 0. 004 %、Zrが0. 01 ~ 0. 05 %である。

【0026】

C○：残部

C○は、最密六方格子であるが、Niを含有させることにより面心立方格子、すなわちオーステナイトとなり、高い加工硬化能を示す。

【0027】

本発明の析出強化型C○-Ni基耐熱合金は、上記成分組成からなり、その組織が微細双晶組織と母相の界面にC○₃MoまたはC○₇Mo₆が析出したものである。

【0028】

次に、本発明の析出強化型C○-Ni基耐熱合金の製造方法について説明する。本発明の析出強化型C○-Ni基耐熱合金の製造方法は、上記成分組成の析出強化型C○-Ni基耐熱合金に数ミクロンサイズの平均粒径を有する微細双晶組織を生成させ、またこの微細双晶組織と母相の界面に数ミクロンから数十ナノメーターサイズのC○₃MoまたはC○₇Mo₆を析出させることにより高強度であるとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さくなるようにするためのものである。

【0029】

そのため、本発明のC○-Ni基耐熱合金材の製造方法は、上記C○-Ni基耐熱合金を1000～1200℃などで加熱する固溶化熱処理を施し、その後に応力負荷状態で600～800℃に0.5～1.6時間加熱する時効熱処理を施すか、固溶化熱処理を施し、その後に加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて応力負荷状態で600～800℃に0.5～1.6時間加熱する時効熱処理を施すか、または固溶化熱処理を施し、加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて無負荷状態で800℃を超える950℃以下の範囲で0.5～1.6時間加熱する時効熱処理を施すことである。

【0030】

本発明の析出強化型C○-Ni基耐熱合金の製造方法において行う固溶化熱処理は、組織を均質にするとともに、硬度を低くして加工を容易にするためのもので、1000～1200℃に加熱することによって行うのが好ましい。1000℃より低いと十分均質にならないばかりでなく、硬度も低くならず、加工が難し

いからであり、さらに転位の固着効果に寄与するMoなどの化合物の析出、それに起因する時効硬化性を低減させるおそれがあるからである。また1200℃を超えると結晶粒が粗大化して韌性および強度が低下するからである。

【0031】

本発明の析出強化型Co-Ni基耐熱合金の製造方法において、析出強化型Co-Ni基耐熱合金を応力負荷状態で600～800℃に0.5～1.6時間加熱する時効熱処理をするのは、数ミクロンサイズの平均粒径を有する微細双晶組織が生成させるとともに、この微細双晶組織と母相の界面に数ミクロンから数十ナノメーターサイズのCo₃MoまたはCo₇Mo₆を析出させるためである。この時効熱処理における負荷応力は、100～400MPa程度が適当である。100MPaより低いと微細双晶組織および微細双晶組織と母相の界面に微細なCo₃MoまたはCo₇Mo₆が十分析出しないからであり、また400MPaよりも大きくても効果が飽和し、また時効熱処理する合金が変形するからである。

【0032】

また、600～800℃で0.5～1.6時間加熱する時効熱処理をするのは、600℃より低く、また0.5時間より短いと微細双晶組織および微細双晶組織と母相の界面に微細なCo₃MoまたはCo₇Mo₆が十分析出しないからであり、また800℃を超え、また1.6時間を超えると効果が飽和し、むしろ、析出物が粗大化し、強度が低下してしまうからであり、更に加工率40%以上の冷間または温間加工を施した後にこの時効熱処理を行う場合には、転位が回復して硬度および強度が低下し、クリープ伸びが大きくなるからである。

【0033】

本発明の析出強化型Co-Ni基耐熱合金の他の製造方法において、析出強化型Co-Ni基耐熱合金を応力負荷状態で時効熱処理をする前に加工率40%以上の冷間または温間加工を施すのは、高密度の転位を導入するためであり、40%より低いと高密度の転位を導入することができないからである。高密度の転位を導入した後時効熱処理をすると、Mo、Feなどの溶質原子を拡張した転位の半転位間に形成された積層欠陥に偏析させて転位運動を妨げることで応力緩和、すなわち転位の回復を抑制することになる。その結果、微細双晶組織および微細

双晶組織と母相の界面に微細な Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出することによる効果と相まって高強度であるとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さい析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金となる。

【0034】

本発明の析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の他の製造方法において、固溶化熱処理を施した後加工率40%以上の冷間または温間加工を施した後、高温の800°Cを超える950°C以下の範囲で0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すのは、数ミクロンサイズの平均粒径を有する微細双晶組織が生成させるとともに、この微細双晶組織と母相の界面に数ミクロンから数十ナノメーターサイズの Co_3Mo または Co_7Mo_6 を析出させるためである。本発明のこの方法と異なる析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の他の製造方法においては、応力負荷状態で時効熱処理をしているが、本発明のこの製造方法においては、応力負荷状態で時効熱処理をする代わりに高温の800°Cを超える950°C以下の範囲で加熱する時効熱処理をするのである。この製造方法において、800°Cを超えて、また0.5時間以上で時効熱処理するのは、800°C以下、また0.5時間より短いと微細双晶組織および微細双晶組織と母相の界面に微細な Co_3Mo または Co_7Mo_6 が十分析出しないからである。また、950°C以下、1.6時間以下で時効熱処理するのは、950°Cより高温度、1.6時間より長い時間時効熱処理をしても効果が飽和し、析出物の固溶または粗大化が生じ、強度が低下するからである。

【0035】

本発明の析出強化型 $\text{Co}-\text{Ni}$ 基耐熱合金の製造方法の一例は、真空高周波誘導炉などを用いて通常の方法で溶製し、通常の鋳造方法で鋳造してインゴットを製造する。その後熱間加工をし、1000~1200°Cで固溶化熱処理を施した後、100~400MPaの応力負荷状態で600~800°Cに0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すか、上記固溶化熱処理を施した後加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて100~400MPaの応力負荷状態で600~800°Cに0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施すか、または上記固溶化熱処理を施した後加工率40%以上の冷間または温間加工を施し、続いて800°Cを超える950°C以下の範囲で0.5~1.6時間加熱する時効熱処理を施す

ことである。

【0036】

また、本発明の析出強化型Co-Ni基耐熱合金の用途は、エンジンの排気マニホールドなどの排気系部品、ガスタービン周辺機器、炉部材、耐熱ばね、耐熱ボルトなどのインコネルX750またはインコネルX718を用いていた用途およびこれら以上の高温度で用いる用途である。特に、高温において常に応力がかかっているばね、ボルトなどの部品に好適である。

【0037】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって説明する。

実施例1

下記表1に示す成分組成の本発明例および比較例の合金を真空高周波誘導炉を用いて通常の方法で溶製し、通常の鋳造方法で鋳造して50kgのインゴットを得た。これらのインゴットを熱間鍛造によりφ20mmの丸棒にした。その後1100°Cで固溶化熱処理をし、引張応力200MPa下で720°C×8時間の時効処理を行った。これらの素材から平行部φ8mmの引張試験片を切り出し、室温で引張試験をして引張強度を測定した。また平行部φ6mmで評点間距離30mmのクリープ試験片を切り出し、700°Cで330MPaの応力を負荷して1000時間後の伸びを測定するクリープ試験を行った。これらの結果を表2に示す。また、表2にはミクロ組織で観察された析出物の同定結果を示す。

【0038】

【表1】

表 1

	No.	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	Mo+1/2W	Nb	Fe	Ti	REM	B	Mg	Zr	Co
本 發 明 例	1	0.03	0.1	0.3	38.3	19.2	12.3	1.2	12.9	0.8	2.4	—	—	0.003	—	—	殘
	2	0.01	0.2	0.4	42.5	21.0	17.8	—	17.8	1.1	0.9	0.6	—	—	0.002	—	殘
	3	0.03	0.2	0.7	32.4	16.8	13.7	0.6	14.0	0.3	0.6	2.3	—	0.003	—	0.02	殘
	4	0.02	0.1	0.2	27.8	18.3	11.5	—	11.5	1.4	1.6	0.5	—	0.002	0.001	—	殘
	5	0.01	0.3	0.3	30.9	20.1	8.9	2.8	10.3	2.4	4.6	—	0.02	0.005	—	—	殘
	6	0.02	0.4	0.2	38.6	19.1	14.9	—	14.9	1.0	1.7	0.8	—	0.003	—	0.03	殘
	7	0.02	0.2	0.1	35.0	13.9	15.4	—	15.4	2.3	2.1	—	0.02	—	0.003	0.04	殘
比 較 例	1	0.01	0.3	0.2	39.4	15.6	8.1	—	8.1	1.9	2.1	—	—	0.002	—	—	殘
	2	0.02	0.2	0.3	40.9	22.4	7.6	0.8	8.0	0.5	1.6	1.0	—	0.001	—	—	殘
	3	0.01	0.4	0.6	29.7	19.1	9.0	—	9.0	2.2	3.8	0.4	—	—	0.003	—	殘
	4	0.01	0.1	0.5	33.3	18.5	7.9	0.5	8.15	—	—	2.1	0.01	0.003	—	0.02	殘

【0039】

【表2】

表 2

	No.	時効析出物	室温引張強度 (MPa)	1000時間後のクリープ伸び 条件:700°C 330MPa (%)
本発明例	1	Co ₇ Mo ₆	1217	2.3
	2	Co ₇ Mo ₆	1303	2.0
	3	Co ₇ Mo ₆	1240	2.2
	4	Co ₈ Mo	1121	2.7
	5	Co ₈ Mo	1144	2.7
	6	Co ₇ Mo ₆	1252	2.2
	7	Co ₇ Mo ₆	1299	2.1
比較例	1	—	895	破断
	2	—	881	破断
	3	—	976	破断
	4	—	924	破断

【0040】

実施例2

上記実施例1（表1）の本発明例 No. 5 および No. 6 の合金の $\phi 20\text{ mm}$ の丸棒を 1100°C で固溶化熱処理をし、本発明例として引張応力 250 MPa 下で $620^\circ\text{C} \times 15$ 時間加熱する時効熱処理、引張応力 200 MPa 下で $720^\circ\text{C} \times 8$ 時間加熱する時効熱処理、引張応力 120 MPa 下で $770^\circ\text{C} \times 4$ 時間加熱する時効処理をした。比較例として引張応力 80 MPa 下で $850^\circ\text{C} \times 4$ 時間加熱する時効熱処理または引張応力 250 MPa 下で $550^\circ\text{C} \times 15$ 時間加熱する時効熱処理を行った。これらの素材から上記実施例1と同様のクリープ試験片を切り出し、実施例1と同様な条件でクリープ試験をしてクリープを測定した。その結果を下記表3に示す。

【0041】

【表3】

表 3

	No.	供試合金	時効熱処理時の負荷応力(MPa)	時効熱処理条件	1000時間後のクリープ伸び 条件:700°C 330MPa (%)
本発明例	8	本発明例 5	250	620°C × 15hr	2.6
	9	"	200	720°C × 8 hr	2.7
	10	"	120	770°C × 4 hr	2.9
	11	本発明例 6	250	620°C × 15hr	2.0
	12	"	200	720°C × 8 hr	2.2
	13	"	120	770°C × 4 hr	2.4
比較例	5	本発明例 5	80	850°C × 4 hr	破断
	6	本発明例 6	250	550°C × 15hr	4.6

【0042】

実施例3

上記実施例1(表1)の本発明例No.5およびNo.6の合金のΦ20mmの丸棒を1100°Cで固溶化熱処理をし、本発明例として加工率45%、60%、75%の冷間加工を施した後、表4に示す負荷応力、加熱温度および加熱時間で時効熱処理を行った。比較例として加工率45%の冷間加工を施した後、無負荷で770°C×4時間加熱する時効熱処理または加工率60%の冷間加工を施した後、無負荷で720°C×8時間加熱する時効熱処理を行った。これらの素材から上記実施例1と同様のクリープ試験片を切り出し、実施例1と同様な条件でクリープ試験をしてクリープを測定した。その結果を下記表4に示す。

【0043】

【表4】

表 4

	No.	供試合金	冷間加工率 (%)	時効熱処理時の負荷応力 (MPa)	時効熱処理条件	1000時間後の*クリープ伸び (%)
本発明例	14	本発明例 5	45	400	720°C × 8 hr	1.8
	15	"	45	350	770°C × 4 hr	1.9
	16	"	60	400	700°C × 8 hr	1.3
	17	"	60	350	720°C × 4 hr	1.5
	18	"	75	400	650°C × 8 hr	1.0
	19	"	75	350	650°C × 4 hr	1.2
	20	本発明例 6	45	400	650°C × 8 hr	1.0
	21	"	60	400	650°C × 8 hr	0.9
	22	"	75	400	650°C × 8 hr	1.2
比較例	7	本発明例 5	45	なし	770°C × 4 hr	4.8
	8	"	60	なし	720°C × 8 hr	4.6

*1000時間後のクリープ伸び試験の条件: 700°C × 330 MPa

【0044】

実施例4

上記実施例1(表1)の本発明例No.5およびNo.6の合金のφ20mmの丸棒を1100°Cで固溶化熱処理をし、本発明例として加工率60%、75%の冷間加工を施した後、無負荷で850°C×4時間または920°C×2時間加熱する時効処理を行った。また比較例として加工率35%の冷間加工を施した後、無負荷で920°C×2時間加熱する時効処理または加工率75%の冷間加工を施した後、無負荷で990°C×2時間加熱する時効処理を行った。これらの素材から上記実施例1と同様のクリープ試験片を切り出し、実施例1と同様な条件でクリープ試験をしてクリープを測定した。その結果を下記表5に示す。

【0045】

【表5】

表 5

	No.	供試合金	冷間加工率 (%)	時効熱処理時の負荷応力(MPa)	時効熱処理条件	1000時間後のクリープ伸び(%)
本発明例	23	本発明例5	60	なし	850°C×4 hr	1.7
	24	"	60	なし	920°C×2 hr	1.9
	25	"	75	なし	850°C×4 hr	1.4
	26	"	75	なし	920°C×2 hr	1.5
	27	本発明例6	60	なし	920°C×4 hr	1.7
	28	"	75	なし	850°C×2 hr	1.3
比較例	9	本発明例5	35	なし	920°C×2 hr	4.6
	10	"	75	なし	990°C×2 hr	破断

*1000時間後のクリープ伸び試験の条件: 700°C×330 MPa

【0046】

これらの結果によると、本発明例 No. 1～7 (表2) は、試験片の組織を SEM (走査型電子顕微鏡) 観察すると微細双晶組織が形成されており、さらにその微細双晶組織と母相の界面に微細な Co_7Mo_6 または Co_3Mo が析出してお
 り、室温引張強さが 1121～1303 MPa であり、クリープ伸びが 2.0～2.7% であった。これらに対して、 $\text{Mo} + 1/2\text{W}$ が本発明より少ない比較例 No. 1～3 および $\text{Mo} + 1/2\text{W}$ が本発明より少なく、また Nb と Fe を含有しない比較例 No. 4 は、 Co_7Mo_6 または Co_3Mo が析出しておらず、室温引張強さが 881～976 MPa で、本発明例の 87% 以下であり、クリープ試験ではいずれの試験片も破断した。

【0047】

本発明例 No. 8～13 (表3) は、試験片の組織を SEM 観察すると微細双晶組織が形成されており、さらにその微細双晶組織と母相の界面に微細な Co_3M または Co_7Mo_6 が析出してお
 り、クリープ試験のクリープ伸びが 2.0～2.9% であった。

これらに対して、時効熱処理温度が本発明より高い比較例 No. 5 および本発明より低い比較例 No. 6 は、 Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出しておらず、比較例 No. 5 はクリープ試験で試験片が破断し、また比較例 No. 6 はクリープ試験のクリープ伸びが 4. 6 % であり、クリープ強度の向上がみられなかった。

【0048】

本発明例 No. 14～22 (表4) は、試験片の組織を SEM 観察すると微細双晶組織が形成されており、さらにその微細双晶組織と母相の界面に微細な Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出している。図1 および図2 は、本発明例 No. 22 の組織写真である。この組織写真から正三角形状に見える微細双晶組織と母相の界面に塊状に見える Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出した組織であることが分かる。本発明例 No. 14～22 のクリープ試験のクリープ伸びが 0. 9～1. 9 % であった。これらは、クリープ試験のクリープ伸びが時効熱処理をする前に 40 % 以上の冷間または温間加工をしない本発明例 No. 1～13 より小さくなっていた。

これらに対して、時効熱処理時に負荷を与えなかった比較例 No. 7 および No. 8 は、 Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出しておらず、クリープ試験のクリープ伸びが 4. 8 % と 4. 6 % であり、クリープ強度の向上がみられなかった。

【0049】

本発明例 No. 23～28 (表5) は、試験片の組織を SEM 観察すると微細双晶組織が形成されており、さらにその微細双晶組織と母相の界面に微細な Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出しており、クリープ試験のクリープ伸びが 1. 3～1. 9 % で、実施例3 (表4) の本発明例 No. 14～22 と同程度であった。

これらに対して、冷間加工率が本発明より低い比較例 No. 9 は、 Co_3Mo または Co_7Mo_6 が析出しておらず、またクリープ試験のクリープ伸びが 4. 6 % でクリープ強度の向上がみられなかった。また時効熱処理温度が本発明より高い比較例 No. 10 は、クリープ試験中に試験片が破断した。この試験片の組織を観察したところ、再結晶組織となっており、990°C の時効処理では微細双晶組織と析出物が消失したものと考えられる。

【0050】

【発明の効果】

本発明の析出強化型Co-Ni基耐熱合金は、従来から用いられていたNi基超耐熱合金より室温における強度が高いとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さいという優れた効果を奏する。

また、本発明の製造方法は、上記Ni基超耐熱合金より室温における強度が高いとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さい析出強化型Co-Ni基耐熱合金材を製造することができるという優れた効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例No.22の組織を5000倍に拡大した図面代用走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】

図1のものの組織を20000倍に拡大した図面代用走査型電子顕微鏡写真である。

特2002-197142

【書類名】 図面

【図1】



x5000

【図2】



x20000

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来から用いられているNi基超耐熱合金より高強度であるとともに、高温で長時間使用しても強度の低下が小さい耐熱合金およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 重量%で、C: 0.05%以下、Si: 0.5%以下、Mn: 1.0%以下、Ni: 25~45%、Cr: 13~22%、MoまたはMoとWでMo+1/2W: 10~18%、Nb: 0.1~5.0%およびFe: 0.1~5.0%を含有し、更にREM: 0.007~0.10%、B: 0.001~0.010%、Mg: 0.0007~0.010%およびZr: 0.001~0.20%のうちの1種または2種以上を含有し、必要に応じてTi: 0.1~3.0%を含有し、残部がCoおよび不可避的不純物からなり、微細双晶組織と母相の界面にCo₃MoまたはCo₇Mo₆が析出した組織であることを特徴とする析出強化型Co-Ni基耐熱合金。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000004640]

1. 変更年月日 2002年 3月11日

[変更理由] 名称変更

住 所 神奈川県横浜市金沢区福浦3丁目10番地

氏 名 日本発条株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [500437625]

1. 変更年月日 2000年 9月25日

[変更理由] 住所変更

住 所 岩手県北上市和賀町藤根18-25-2

氏 名 東北日発株式会社

出願人履歴情報

識別番号 [000003713]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市中区錦一丁目11番18号
氏 名 大同特殊鋼株式会社